

Informations générales

Instructions

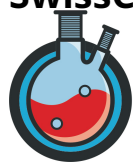
- Tu as trois heures pour résoudre les problèmes. Attends le signal **START** avant de commencer.
- Écris de manière lisible tous les calculs nécessaires.
- A la fin de l'examen, mets toutes tes pages dans l'enveloppe fournie. Ne ferme pas l'enveloppe.
- Arrête ton travail immédiatement quand le signal **STOP** est donné.
- Ne quittes pas ton siège avant d'en avoir reçu l'autorisation.
- Seules **les réponses écrites dans les espaces prévus à cet effet** seront considérées.
- Cet examen contient 14 problèmes.

Viel Erfolg!

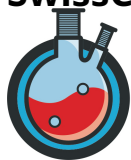
Bonne chance!

Buona fortuna!

Good luck!

**Constantes physiques et formules****Constantes**

Constante de Planck	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Vitesse de la lumière	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Charge élémentaire	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = 9.648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Pression de référence	$p_0 = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$
Electronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Zéro absolu	$0 \text{ K} = -273.15^\circ \text{C}$
Ångstrom	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Pi (π)	$\pi \approx 3.141592$
Nombre d'Euler	$e \approx 2.718281$
Constante gravitationnelle de la Terre	$g \approx 9.81 \text{ m s}^{-2}$



Formules et équations

Loi des gaz parfait	$pV = nRT = Nk_B T$
Énergie libre de Gibbs	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Relation entre ΔG et K	$\Delta G = -RT \ln(K)$
Relation entre ΔG et ΔE_{cell}	$\Delta_r G^0 = -nF \Delta E_{cell}^0$
Valeur non standard de ΔG	$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q)$
Quotient de réaction Q pour la réaction $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$.	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Équation de Nernst	$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$
Courant électrique	$I = \frac{Q}{t}$
Loi d'Arrhenius	$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$
Loi de Lambert-Beer	$A = \epsilon Lc = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$
Équation tampon	$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$
Définition de pK_a	$pK_a = -\log\left(\frac{[H^+][A^-]}{[HA]}\right)$
Énergie d'un photon	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Demi-vie pour une réaction de premier ordre	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k}$
Activité d'un échantillon radioactif	$A = kN$
Surface d'une sphère	$A = 4\pi R^2$
Volume d'une sphère	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$
Déplacement sous accélération	$s = v_0 t + \frac{1}{2} a t^2$

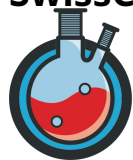
Pour le calcul des concentrations et des constantes d'équilibre, réfère-toi à la concentration standard $1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ mol L}^{-1}$. Les gaz sont considérés comme parfaits sauf indication contraire dans le texte.



Tableau périodique des éléments

Periodic Table of Elements

1																	2
H																	He
1.008																	4.003
3	4															9	
Li	Be															F	
6.94	9.01															19.00	
11	12															17	
Na	Mg															Cl	
22.99	24.31															35.45	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
39.10	40.08	44.96	47.87	50.94	52.00	54.94	55.85	58.93	58.69	63.55	65.38	69.72	72.63	74.92	78.97	79.90	83.80
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.95	[98]	101.07	102.91	106.42	107.87	112.41	114.82	118.71	121.76	127.60	126.90	131.29
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
132.91	137.33		178.49	180.95	183.84	186.21	190.23	192.22	195.08	196.97	200.59	204.38	207.2	208.98	[209]	[210]	[212]
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
[223]	[226]		[267]	[268]	[269]	[270]	[270]	[278]	[281]	[282]	[285]	[286]	[289]	[290]	[293]	[294]	[294]
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
138.91	140.12	140.91	140.24	[145]	150.36	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.05	174.97			
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			
[227]	232.04	231.04	238.03	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[258]	[259]	[266]			



Feuille de résultats

À NE PAS REMPLIR PAR LE PARTICIPANT

Nom du participant :

Problème	Titre	Points maximum	Points obtenus	Pages
Q1	Choix multiples	10.5		2
Q2	Acides carboxyliques, aminés ou de Lewis	10.0		4
Q3	Cuisson sous pression ou explosion	8.5		2
Q4	Combustion lente des bougies	7.0		2
Q5	Electroréduction du CO ₂	11.0		4
Q6	La forme des choses	6.0		2
Q7	Solutions saturées	9.0		2
Q8	Synthèse totale de NH ₃	14.0		3
Q9	Réactions de chimie organique	6.0		3
Q10	"Achiralité cachée"	7.5		4
Q11	Il était une fois un chimiste	9.0		3
Q12	pK _a et tampons	7.0		2
Q13	Thermodynamique et chimie organique	10.0		4
Q14	Déconstruction de la barbe à papa	6.5		3
Total	Examen central SwissChO 2025	122.0		40



Questions à choix multiple

Il n'y a qu'une **seule réponse correcte** par question. Les points ne sont attribués que si seule la case correcte est remplie (☑). Si plusieurs réponses sont choisies ou aucune, la question ne rapporte aucun point.

1.1 **Choisis** la forme de la matière qui est **incorrectement** attribuée. 1.0 pt

- ☐ Le mercure dans un baromètre : un élément
- ☐ La peinture : un mélange
- ☐ L'eau du robinet : un composé
- ☐ L'hélium dans un ballon : un élément

1.2 **Choisis** la réponse qui inclut tous les processus impliquant des phénomènes **chimiques**. 1.0 pt

- I. La rouille du fer
 - II. L'action de l'acide chlorhydrique sur un morceau de fer
 - III. La congélation de l'eau
 - IV. Brûler un morceau de bois
 - V. Mettre sous pression une marmite fermée en chauffant de l'eau à l'intérieur
- ☐ II and V
 - ☐ I, II, III, IV, and V
 - ☐ III and IV
 - ☐ I, II, and IV
 - ☐ II, III, and V

1.3 **Choisis** le nombre correct d'atomes dans 5.0 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. 2.0 pt

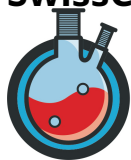
- ☐ $1.8 \cdot 10^{-3}$
- ☐ $2.1 \cdot 10^{-2}$
- ☐ $2.5 \cdot 10^{23}$
- ☐ $1.2 \cdot 10^{22}$

1.4 **Choisis** le pourcentage massique correct de carbone ($\%m_C$) dans $\text{C}_4\text{H}_7\text{OH}$. 1.0 pt

- ☐ 17%
- ☐ 4%
- ☐ 31%
- ☐ 67%

1.5 **Choisis** le nombre total d'électrons p dans un atome de Cd (non chargé). 1.0 pt

- ☐ 6
- ☐ 18
- ☐ 12
- ☐ 48



1.6 **Choisis** l'élément/le ion ayant une configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6$. 1.0 pt

- ☐ Ne
- ☐ F^-
- ☐ Na
- ☐ Pas assez d'information pour identifier l'élément/le ion de façon unique

1.7 **Choisis** parmi les ions/atomes suivants celui qui a le plus grand rayon. 1.0 pt

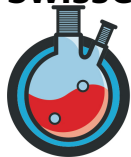
- ☐ Kr
- ☐ Br^-
- ☐ Rb^+
- ☐ F^-

1.8 Considérons l'équilibre hypothétique : 1.5 pt
avec une constante d'équilibre $K_c = 5.0$ (définie sans tenir compte des unités).
Choisis la valeur correcte de K_c pour l'équilibre :

- ☐ 5.0
- ☐ 0.04
- ☐ 10.0
- ☐ 0.2
- ☐ ne peut pas être déterminé avec les informations fournies

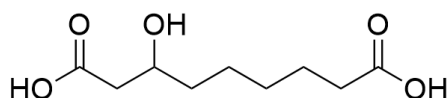
1.9 Considérons l'équilibre en phase gazeuse : 1.0 pt
Sachant que la réaction est endothermique, et que la pression totale est maintenue constante, **choisis** l'effet d'une diminution de la température sur la constante d'équilibre K_c .

- ☐ K_c va augmenter
- ☐ K_c va décroître
- ☐ K_c n'est pas modifié
- ☐ pas assez d'informations pour prédire ce qui va se passer

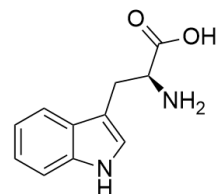


Acides carboxyliques, aminés et de Lewis

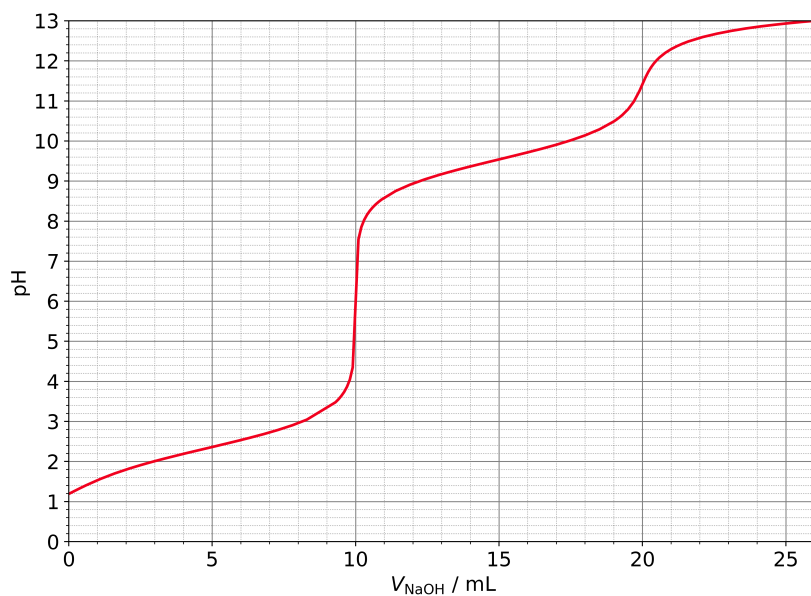
- 2.1 **Marque** le proton le plus acide parmi tous ceux qui se trouvent sur la molécule suivante. **Donne** une courte explication. 2.0 pt



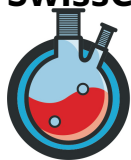
Tu as trouvé de l'acide aminé tryptophane dans une armoire et décides de l'utiliser pour améliorer tes compétences en titrage. Hélas, ta balance s'est cassée et tu n'as aucune idée de la quantité de tryptophane que tu as dissoute. Après avoir réglé le pH à 1.3 avec du HCl, tu as titré la solution avec un réactif de titrage NaOH 1.000 M prémélangé et utilisé un pH-mètre pour tracer le graphique ci-dessous. De plus, tu as ajouté du jaune d'alizarine R, un indicateur de pH, qui passe du jaune au rouge à un pH de 11.5.



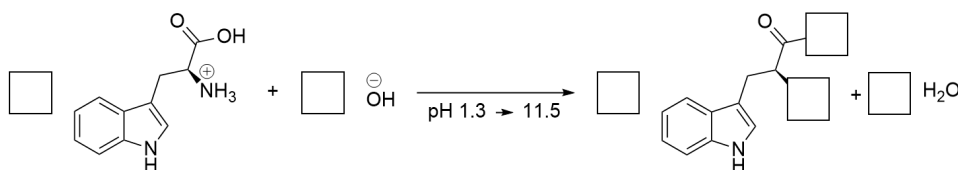
Tryptophane



2.2 Détermine les valeurs de pK_a du tryptophane à partir de la courbe de titrage. 1.0 pt



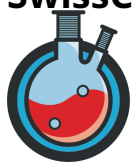
- 2.3** **Complète** l'équation stœchiométrique de l'ensemble du titrage en ajoutant les coefficients de toutes les espèces ainsi que les atomes manquants dans la formule de Lewis de l'espèce tryptophane déprotonée. 2.0 pt
Conseil : regarde la courbe de titrage avant de commencer.



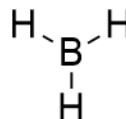
- 2.4** **Calcule** la quantité de tryptophane n (mmol) dans votre échantillon. **Montre** tes calculs. 2.0 pt

$n =$ _____ mmol

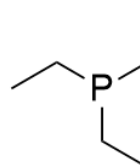
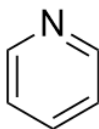
Il existe un autre concept acide-base, celui de Lewis. Un acide de Lewis possède une orbitale vide, avec laquelle il peut accepter un doublet d'électrons d'une base de Lewis. Une base de Lewis possède une orbitale remplie (souvent un doublet non liant, parfois une liaison π), dont la paire d'électrons peut être donnée à un acide de Lewis.



2.5 Indique pour les ions et molécules suivants s'il s'agit d'acides ou de bases de Lewis. 3.0 pt



☐ Acide de Lewis	☐ Acide de Lewis	☐ Acide de Lewis
☐ Base de Lewis	☐ Base de Lewis	☐ Base de Lewis
☐ Ni l'un ni l'autre	☐ Ni l'un ni l'autre	☐ Ni l'un ni l'autre



☐ Acide de Lewis	☐ Acide de Lewis	☐ Acide de Lewis
☐ Base de Lewis	☐ Base de Lewis	☐ Base de Lewis
☐ Ni l'un ni l'autre	☐ Ni l'un ni l'autre	☐ Ni l'un ni l'autre



Cuisson sous pression ou explosion

Les marmites à vapeur sont utilisées pour cuire les aliments plus rapidement et plus efficacement en augmentant le point d'ébullition de l'eau, ce qui permet aux aliments d'atteindre des températures plus élevées sans perdre d'humidité. Cependant, l'ouverture du couvercle d'une marmite sous pression présente un danger, que nous cherchons à quantifier dans ce problème.

Pour simplifier, on fait les hypothèses suivantes :

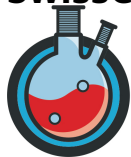
- La pression et le volume de tout ce qui n'est pas de la vapeur d'eau peuvent être négligés.
- La marmite est de forme cylindrique avec un rayon de $R = 10$ cm et une hauteur de $h = 20$ cm, ce qui donne un volume $V = 6'300$ cm³.
- Lorsque la marmite est chauffée à plus de 100°C, toute l'eau qu'elle contient s'est évaporée.
- Tous les gaz impliqués se comportent comme des gaz idéaux.
- La résistance de l'air (frottement avec l'air) peut être négligée.
- La pression ambiante est $p_0 = 1$ bar.

3.1 **Calculer** le nombre de moles de molécules de H₂O ($n_{\text{H}_2\text{O}}$) dans 36 g d'eau. 1.0 pt

$n_{\text{H}_2\text{O}} = \text{_____}$ mol

3.2 **Calculer** la pression p en Pascal (Pa) dans la marmite si elle contient $n_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ mol d'eau chauffée à $T = 120^\circ\text{C}$. 1.5 pt

$p = \text{_____}$ Pa



- 3.3 Notre marmite peut supporter une surpression $\Delta p_{\max} = 2 \text{ bar}$. **Calculer** 2.0 pt
la quantité maximale d'eau $n_{\max}$ en mol qui peut être ajoutée pour qu'une
température de $T = 125^\circ\text{C}$ puisse être atteinte.

$n_{\max} = \text{_____mol}$

Dans la partie suivante, nous voulons savoir ce qui se passe si le couvercle de la marmite pressurisée est ouvert. Il est supposé ici que la masse du couvercle est $m_{\text{couvercle}} = 3 \text{ kg}$.

- 3.4 Le pot a été chauffé pour atteindre une pression supérieure à la pression 4.0 pt
maximale de $p_{\text{explosion}} = 3 \text{ bar}$ et a explosé pendant $t_{\text{ouverture}} = 0.001 \text{ s}$ (il est
supposé que la force n'a agi que sur le couvercle pendant ce temps), de sorte
que le couvercle s'est envolé droit vers le haut. **Calculer** la hauteur h en mètres
que le couvercle peut atteindre s'il n'y a pas de toit sur lequel il peut s'écraser.

$h = \text{_____m}$



Les bougies brûlent lentement

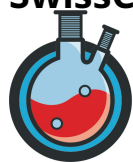
Les bougies brûlent régulièrement et constituent un modèle simple pour l'étude de la cinétique des réactions dans la combustion. Dans le cadre de cette tâche, tu analyses les facteurs qui influencent la vitesse de réaction et la nature du processus de combustion.

- 4.1 Supposons que la paraffine de la bougie ne soit composée que de $C_{31}H_{64}$. **Écris** l'équation de la réaction équilibrée lorsque la bougie brûle complètement. 1.0 pt

- 4.2 En supposant une réaction élémentaire, **écris** la loi de vitesse générale de la réaction. **Détermine** l'ordre de réaction par rapport aux réactifs et l'ordre global. 1.0 pt

Afin d'en savoir plus sur la cinétique de la réaction, cinq bougies identiques ont été placées dans des réacteurs fermés avec différentes pressions partielles p_{O_2} dans l'atmosphère. Les mesures suivantes ont été obtenues :

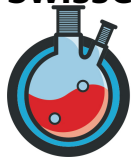
p_{O_2} (bar)	Durée de combustion (h)
10.0	0.10
8.0	0.16
6.0	0.26
3.0	1.1
1.0	9.8



- 4.3 D'après les données du tableau ci-dessus, estime l'ordre de réaction expérimental pour O_2 (c'est un nombre entier). 2.0 pt

- 4.4 Explique l'écart entre l'ordre de réaction expérimental et l'ordre de réaction théorique. 1.0 pt

- 4.5 Décris brièvement un moyen de déterminer expérimentalement l'ordre de réaction par rapport à la paraffine $C_{31}H_{64}$. 2.0 pt



Electro-réduction du CO₂

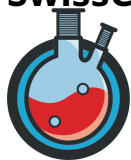
L'électroréduction permet de convertir CO₂ en produits chimiques de base et en combustibles, ce qui contribue à fermer le cycle du carbone et à maintenir les niveaux de CO₂ dans l'atmosphère. Ce processus présente un potentiel pour la production de carburants durables et les applications industrielles neutres en carbone. Dans ce problème, vous découvrirez quels produits peuvent être obtenus et quelles en sont les limites.

Utilise les données suivantes pour résoudre les problèmes :

Demi-réaction	Potentiel standard (E°/V)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}$	-3.04
$2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{HOOC-COOH}$	-0.43
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}$	-0.40
$\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.11
$\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{HCOOH}$	-0.11
$\text{HCOOH} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.03
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$	0.00
$\text{HCHO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	0.13
$\text{C} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \longrightarrow \text{CH}_4$	0.13
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$	0.34
$\text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0.5
$\text{CO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	0.52
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$	0.80
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1.23

Une sélection de potentiels de réduction standard.

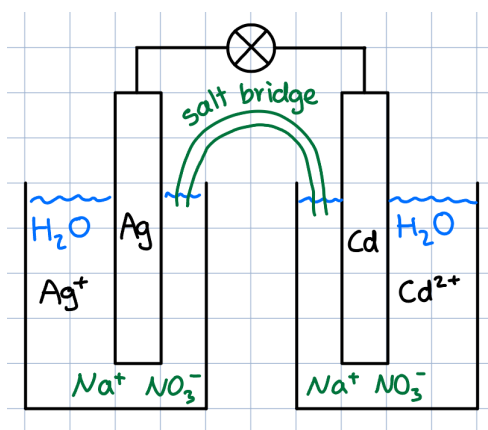
5.1 **Écris** la réaction globale spontanée dans une cellule Ag/Ag⁺ contre Cd/Cd²⁺. 1.0 pt



- 5.2 **Calcule** la force électromotrice (potentiel) U en V de la cellule $[\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}] - [\text{Ag}/\text{Ag}^+]$ de la tâche précédente dans des conditions standard. 1.0 pt

$U = \text{_____} \text{ V}$

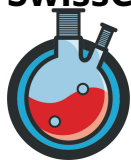
- 5.3 **Identifie** les électrodes du schéma par anode/cathode et **indique** le flux d'électrons pendant la décharge. 1.0 pt



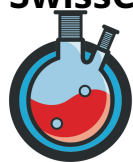
- 5.4 **Indique** l'état d'oxydation de C dans les composés suivants :

1.75 pt

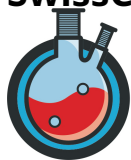
- CH_4 : _____
- CO : _____
- CO_2 : _____
- HCHO : _____
- HCOOH : _____
- HOCCOOH : _____
- CH_3OH : _____



- 5.5 En utilisant les potentiels de réduction standard fournis, **détermine** quel état d'oxydation de C (parmi ceux déterminés dans la tâche ci-dessus) est le plus stable. **Justifie** ta réponse par un calcul. 4.0 pt



- 5.6** Écris la réaction globale pour la réduction de CO_2 en $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ par H_2 et explique si la cellule $[\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}] - [\text{Ag}/\text{Ag}^+]$ de la première tâche peut fournir la force motrice. 2.25 pt
- Conseil :* Si tu n'as pas trouvé la valeur de la tension de la cellule $[\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}] - [\text{Ag}/\text{Ag}^+]$, utilise 1.5 V.



La forme des choses

Conseil : pour obtenir le maximum de points, dessine des structures comprenant des doublets non liants, si nécessaire, pour illustrer la raison pour laquelle une certaine géométrie est obtenue.

- 6.1** Pour chacune des molécules données, **choisis** la structure VSEPR correcte 1.5 pt
autour des atomes centraux (S, N et Si).

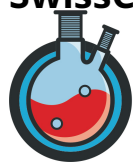
SF ₆	NO ₃ ⁻	Me ₃ SiCl
☐ Pentagonal pyramidal	☐ Trigonal déformé	☐ Tétraédrique
☐ Hexagonal planaire	☐ Trigonal planar	☐ Bascule (bisphénoïdale)
☐ Octaédrique	☐ Trigonal bipyramidal	☐ Carré planaire

- 6.2** Au-delà de IF, il existe *trois* composés interhalogènes d'iode et de fluor (IF_n), 3 pt
non chargés et de valence supérieure. Pour chacun d'eux, **dessine** le composé
correspondant de façon à ce que l'arrangement en 3D soit clairement visible et
indique la formule de la somme correspondante.

Formule de somme = _____

Formule de somme = _____

Formule de somme = _____

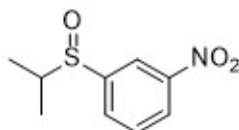


6.3

Le composé illustré ci-dessous est l'isopropyl 3-nitrophényl sulfoxyde.

1.5 pt

Dessine la géométrie appropriée au niveau de l'atome de soufre. En outre, **choisis** si le composé est chiral ou non. Tu peux utiliser *iPr* (pour isopropyle) et *Ar* (pour 3-nitrophényle) comme abréviations pour les groupes respectifs lorsque tu dessines.

☐ chiral☐ symétrique



Solutions saturées

Imagine que tu es au laboratoire et que tu voudrais préparer une solution aqueuse de concentrations ioniques spécifiques. Cependant, ta balance s'est brisée et tu n'as que les valeurs des produits de solubilité fournies dans le tableau ci-dessous, les sels respectifs et autant d'eau que nécessaire. Cela signifie que tu ne peux pas préparer en toute confiance que des solutions saturées; voyons voir jusqu'où tu peux aller avec cela.

Sel	K_s (dans l'eau)
AgCl	$1.9 \cdot 10^{-4}$
AgBr	$1.3 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ CO ₃	$3.5 \cdot 10^{-3}$
AgNO ₃	216
CaCl ₂	74.5
CaBr ₂	143
CaCO ₃	$6.2 \cdot 10^{-4}$
Ca(NO ₃) ₂	121.2

Produits de solubilité des sels disponibles. Les valeurs peuvent être traitées comme le produit des concentrations des ions contenus en mol/L. Exemple : $K_s^{\text{CaCl}_2} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 / \text{mol}^3/\text{L}^3$.

7.1 Calcule les concentrations $c_{\text{Ca}^{2+}}$, $c_{\text{CO}_3^{2-}}$ dans une solution saturée de CaCO₃ en 1.0 pt
mol/L.

$c_{\text{Ca}^{2+}} = \text{_____ mol/L}$

$c_{\text{CO}_3^{2-}} = \text{_____ mol/L}$

7.2 Calcule les concentrations c_{Ag^+} , $c_{\text{CO}_3^{2-}}$ d'une solution saturée de Ag₂CO₃ en 1.0 pt
mol/L.

$c_{\text{Ag}^+} = \text{_____ mol/L}$

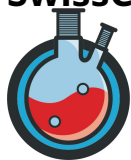
$c_{\text{CO}_3^{2-}} = \text{_____ mol/L}$



- 7.3** Détermine ce qui se passe si tu mélanges une solution saturée de AgBr avec une solution saturée de AgCl dans un rapport de 1 : 1. Justifie ta réponse. 2.0 pt

- 7.4** Calcule la concentration $c_{\text{Ca}^{2+}}$ en mol/L pour une solution saturée en CaBr₂ et CaCl₂. 5.0 pt

$c_{\text{Ca}^{2+}} = \text{_____ mol/L}$



Synthèse totale de NH_3

Industriellement, NH_3 est produit à partir de H_2 et N_2 par le procédé Haber-Bosch. Dans cette tâche, nous étudierons la thermodynamique du processus.

- 8.1 **Écris** l'équation équilibrée de la réaction (équilibre) pour le procédé Haber-Bosch avec le coefficient 1 pour l'ammoniac. 1.0 pt

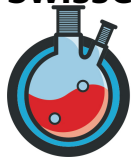
Le procédé Haber-Bosch est typiquement conduit à une température d'environ $T = 400^\circ$ et à une pression d'environ 200 bar. L'enthalpie et l'entropie de réaction, que nous supposons toutes deux indépendantes de la température, sont d'environ $\Delta H = -46 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta S = -124 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$.

- 8.2 **Choisis** la classification qui convient le mieux à la réaction en avant. 1.0 pt
- ☐ Endothermique
 - ☐ Exothermique
 - ☐ Ni l'un ni l'autre des éléments ci-dessus

- 8.3 **Raisonne** pourquoi la réaction se déroule sous une pression **et** une température aussi élevées. 2.0 pt

- 8.4 **Calcule** l'énergie libre de réaction ΔG dans les conditions de réaction en kJ/mol NH_3 . 1.0 pt

$\Delta G = \text{_____ kJ/mol NH}_3$

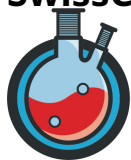


- 8.5** Calcule la constante d'équilibre K_p . Si tu n'as pas pu résoudre la tâche précédente, utilise $\Delta G = 20 \text{ kJ/mol}$. 2.0 pt

$$K_p = \underline{\hspace{2cm}}$$

- 8.6** Étant donné des pressions initiales de $p_{\text{H}_2}^{\text{ini}} = 150 \text{ bar}$ et $p_{\text{N}_2}^{\text{ini}} = 50 \text{ bar}$, établis le polynôme du quatrième ordre dans p_{NH_3} sous la forme suivante $a \cdot p_{\text{NH}_3}^4 + b \cdot p_{\text{NH}_3}^3 + c \cdot p_{\text{NH}_3}^2 + d \cdot p_{\text{NH}_3} + e = 0$ avec a, b, c, d, e comme constantes connues (détermine ces constantes). La résolution de l'équation donnerait la pression partielle d'équilibre p_{NH_3} . Tu **n'as pas besoin de résoudre** l'équation. 4.0 pt

$$p_{\text{NH}_3} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ bar}$$

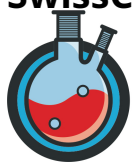


8.7 Calcule le rendement de la réaction en %, en utilisant $p_{\text{NH}_3} = 0,01 \text{ bar}$.

1.0 pt

yield = _____%

8.8 Le rendement théoriquement réalisable semble être assez faible. Suggère 2 pt jusqu'à deux mesures pour convertir plus de matière première.



Réactions en chimie organique

9.1 **Dessine** les structures et/ou les réactifs requis dans les cases correspondantes **des pages suivantes**. Une préparation aqueuse est toujours supposée être incluse. 0.0 pt



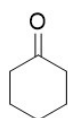
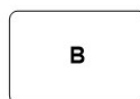
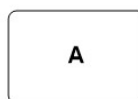
HCl



A

+

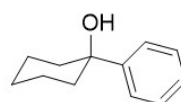
B



C



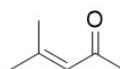
2. NH₄Cl



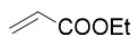
2x

D

NaOH cat.



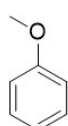
+ H₂O



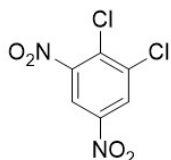
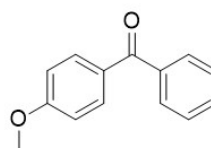
ΔT or hν



E

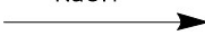


F



NaOH

130 °C



G





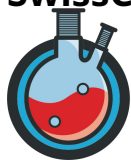
9.1a

3 pt

A

B

C



9.1b

3 pt

D

E

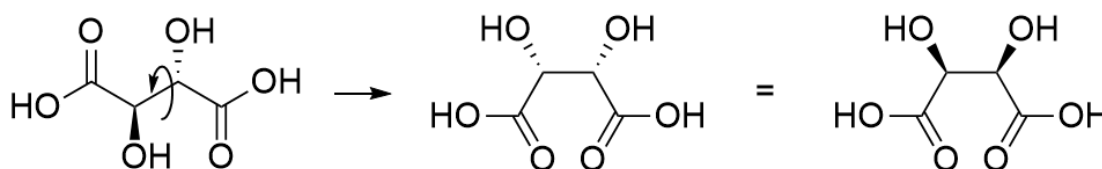
F

G



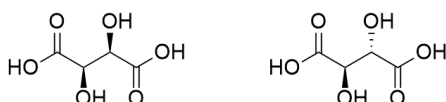
"Achiralité cachée"

Si l'on considère souvent que toute molécule comportant des stéréocentres est chirale, ce n'est pas le cas de toutes. Les *méso*-molécules, qui possèdent un nombre pair de stéréocentres tout en étant achirales, constituent une exception. Cela se produit lorsque la molécule possède un conformère avec un plan miroir, qui annule la chiralité. Un exemple d'une telle molécule est l'acide tartrique, qui possède deux formes chirales ainsi qu'une forme *méso* achirale. Cette symétrie fait que le stéréoisomère "*R,S*" et le stéréoisomère "*S,R*" de l'acide tartrique sont un seul et même stéréoisomère.



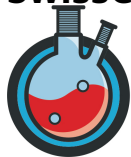
Acide tartrique *méso* et ses conformères avec plans miroirs

- 10.1 Dessine** le stéréoisomère manquant de l'acide tartrique. **Marque** les stéréocentres des trois molécules et **détermine** la configuration absolue (*R/S*) de tous les centres stéréogènes. 2.5 pt



Outre la "réduction" de la quantité de stéréoisomères, les composés *méso* ont également des propriétés différentes de celles des isomères chiraux. L'activité optique d'un composé en est un exemple. Les molécules chirales énantiopures possèdent une rotation spécifique, c'est-à-dire un angle de rotation de la lumière polarisée. Dans un échantillon contenant un mélange d'énantiomères, la rotation est proportionnelle à la concentration des énantiomères. Dans les composés *méso*, la rotation optique est toujours de 0°. (On peut considérer que les stéréocentres s'annulent mutuellement).

Bien que l'activité optique dépende de nombreux facteurs tels que la concentration et les conditions de mesure, l'ensemble de l'exercice suppose qu'il s'agit d'une propriété intrinsèque des composés et néglige



toutes les variables qui ne sont pas explicitement mentionnées.

En fouillant dans une armoire à produits chimiques, tu trouves deux fioles contenant de l'acide tartrique. La fiole **1** est étiquetée "acide L-(+)-tartrique + acide D-(–)-tartrique". Tu as mesuré une rotation spécifique de $-3,8^\circ$ pour la fiole **1**. En outre, tu as trouvé les valeurs ci-dessous dans un manuel.

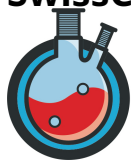
	$\Delta\theta / ^\circ$
L-(+)	$+12.7^\circ$
D-(–)	-12.7°
<i>méso</i>	0°

10.2 Détermine la composition de la fiole **1** à partir de sa rotation spécifique.

2.0 pt

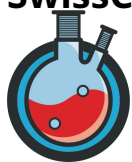
D-(–)-acide tartrique _____% L-(+)-acide tartrique
_____%

L'étiquette du flacon **2** indique qu'il contient de l'acide D-(–)-tartrique et de l'acide *méso-tartrique* en proportions égales. Trois de tes amis débattent de la rotation optique de cet échantillon **2**. L'ami A prétend qu'elle sera d'environ 0° , l'ami B est convaincu qu'elle sera d'environ -6° , tandis que l'ami C est sûr qu'elle devrait être d'environ -12° .

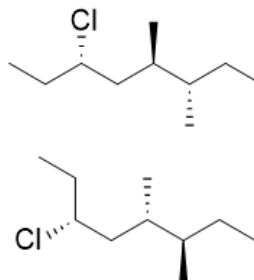
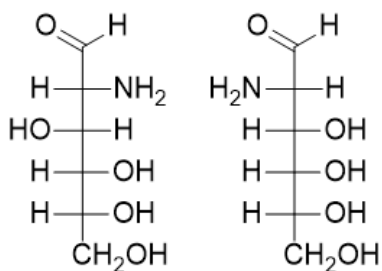


10.3 Détermine lequel de tes amis a raison et donne une raison pour ta décision. 1.0 pt

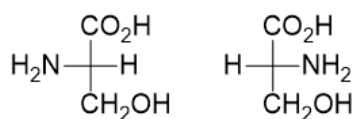
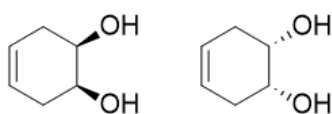
☐ Ami A / 0° ☐ Ami B / -6° ☐ Ami C / -12°



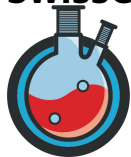
10.4 **Déterminez** si les molécules suivantes sont des diastéréo-isomères, des énantiomères ou identiques. 2.0 pt



☐ Diastéréoisomères	☐ Diastéréoisomères
☐ Enantiomères	☐ Enantiomères
☐ Identique	☐ Identique



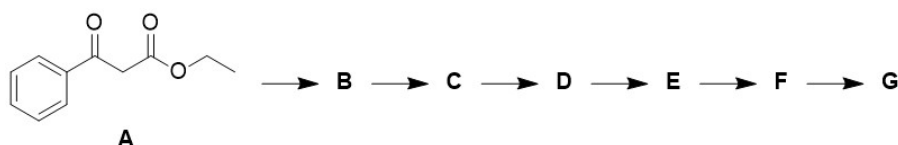
☐ Diastéréoisomères	☐ Diastéréoisomères
☐ Enantiomères	☐ Enantiomères
☐ Identique	☐ Identique



Il était une fois un chimiste

11.1 Pour les composés **A** à **G** du texte, **dessine** les structures appropriées dans les cases ci-dessous. 0.0 pt

Indice : les réactions se déroulent comme décrit. Parfois, les étapes du groupe protecteur ont été omises ou un isomère mineur a été choisi en fonction des besoins de ce problème.



Il s'agit de la molécule **A**. Elle a réagi avec NaH, conduisant à un carboanion intermédiaire aliphatique, qui à son tour a réagi avec l'acétaldéhyde (éthanal) pour donner l'alcool correspondant **B**, après un traitement acide doux. Un groupe nitro est ensuite introduit en position 2 sur l'anneau aromatique pour donner le composé **C**. L'alcool aliphatique dans la molécule est ensuite converti en bromure et le groupe nitro réduit à l'amine en utilisant H_2 et un catalyseur approprié, donnant lieu au composé **D** avec la formule de somme ($C_{13}H_{16}BrNO_3$). Le composé **D** est ensuite dissous et chauffé sans ajout de réactif, après quoi l'amine déplace le bromure et le produit résultant cristallise sous forme de sel d'hydrobromure **E**. L'oxydation de ce composé avec de l'oxygène, accompagnée d'un réarrangement de la cétone en énol, donne le composé **F**, l'ester éthylique de l'acide 4-hydroxy-2-méthyl-quinoléine-3-carboxylique. On y ajoute un large excès de MeMgBr et l'alcool ainsi obtenu est soumis à l'élimination de la double liaison correspondante, ce qui donne finalement le composé **G**.

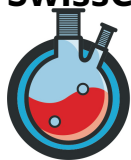


11.1a

3 pt

B

C



11.1b

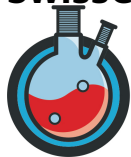
6 pt

D

E

F

G



pKa et tampons

Tu voudrais réaliser des expériences acide-base dans H_2O additionné de H_2S afin de comparer vos résultats aux expériences dans H_2O pur. La première étape consiste à calculer le $\text{p}K_a$ de H_2S pour évaluer son influence sur tes réactions.

Tu as trouvé que $c_{\text{H}^+} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ et $c_{\text{HS}^-} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, tandis que $c_{\text{H}_2\text{S}} = 1.2 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$.

12.1 Calcule le $\text{p}K_a$ de H_2S . Utilise le calcul de K_a comme étape intermédiaire.

2.0 pt

$K_a(\text{H}_2\text{S}) = \underline{\hspace{2cm}}$ $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{S}) = \underline{\hspace{2cm}}$

Au cours de tes recherches pour tes expériences, tu as trouvé les données $\text{p}K_a$ suivantes. (Le $\text{p}K_a$ de H_2S provient d'un très vieux manuel et est probablement erroné).

	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
$\text{p}K_a$	14.0	5.5*	3.9	2.6

12.2 Décris la tendance que tu observes dans les données $\text{p}K_a$ et **donne** une raison.

1.0 pt



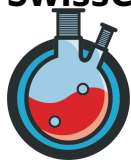
Pour ta prochaine expérience, tu as besoin d'un litre de solution tampon à pH 7,8. Tu as déterminé que tu peux fabriquer ta propre solution avec un mélange de NaH_2PO_4 ($\text{p}K_a$ 7.2) et de Na_2HPO_4 ($\text{p}K_a$ 12.3). Tu as déjà pesé 2.4 g (0.020 mol) de NaH_2PO_4 .

12.3 Calcule la quantité (n) et la masse (m) de Na_2HPO_4 que tu dois ajouter à ta solution. 3.0 pt

n de Na_2HPO_4 = _____ mol

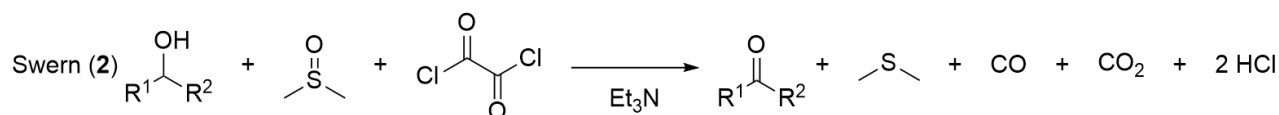
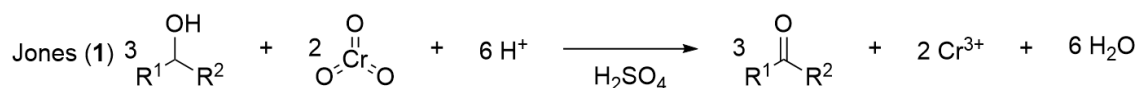
m de Na_2HPO_4 = _____ g

12.4 Explique si ce tampon est plus stable vis-à-vis des acides ou des bases. 1.0 pt



Thermodynamique de la chimie organique

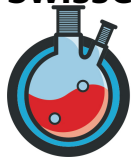
La conversion du groupe fonctionnel d'un alcool secondaire en cétone peut être réalisée par plusieurs réactions différentes, notamment l'oxydation de Jones (**1**) et l'oxydation de Swern (**2**). Tu décides d'étudier ces deux réactions d'un point de vue thermodynamique.



	$\Delta_f H^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^{0-1} / \text{J mol K}^{-1}$
Alcool	-318	181
Cétone	-248	200
CrO ₃	-587	73
Cr ³⁺	-167	-113
H ⁺	73	-25
H ₂ O	-286	70

13.1 **Calcule** l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ de l'oxydation de Jones(**1**) par 2.0 pt
mole d'alcool.

$$\Delta_r H^0 = \text{_____} \text{ kJ mol}^{-1}$$



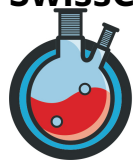
13.2 Calcule l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$ de l'oxydation de Jones(**1**) par mole d'alcool. 2.0 pt

$$\Delta_r S^0 = \text{_____} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Au cours de tes recherches, tu as trouvé pour l'oxydation de Swern (**2**) que $\Delta_r H = -112 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta_r S = 523 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour une mole d'alcool alcalin lorsque tu as effectué la réaction à -60°C .

13.3 Calcule l'énergie libre de Gibbs $\Delta_r G$ de l'oxydation de Swern (**2**) pour une mole d'alcool à -60°C . 2.0 pt

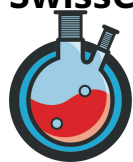
$$\Delta_r G = \text{_____} \text{ kJ mol}^{-1}$$



	$\Delta_r H^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r S^0 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_r G / \text{kJ mol}^{-1}$
Jones (1)	-400*	70*	-391
Swern (2)	-112	523	-240*

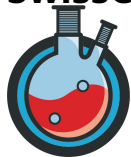
13.4 **Compare** l'entropie de réaction des deux réactions et **cite** deux raisons expliquant leur différence. Tu peux utiliser les valeurs du tableau ci-dessus pour ton raisonnement. (Les valeurs marquées d'un astérisque (*) sont des indications si tu n'es pas sûr de tes calculs). 1.0 pt

13.5 **Explique** l'effet de l'enthalpie de réaction de la réaction de Jones sur le déroulement de la réaction ainsi que son application pratique. Tu peux utiliser les valeurs du tableau ci-dessus pour ton raisonnement. (Les valeurs marquées d'un astérisque (*) sont des indications si tu n'es pas sûr de tes calculs). 2.0 pt



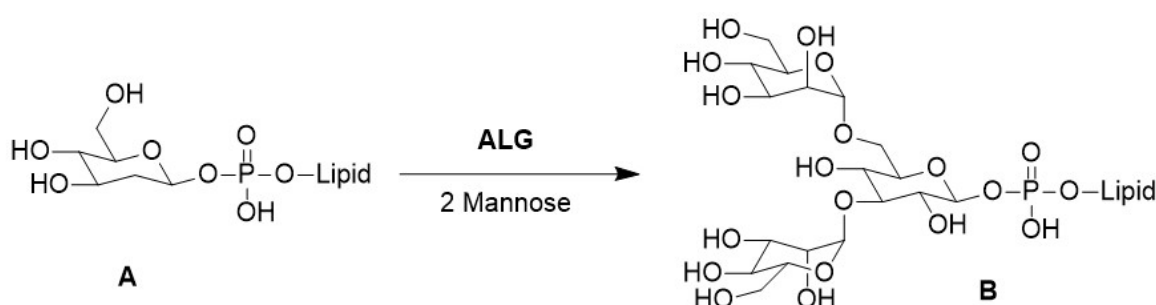
Pendant ta dernière synthèse au labo, il faut oxyder l'alcool secondaire à son cétone.

13.6 Raisonne pour savoir laquelle des deux réaction tu utiliseras et donne une 1.0 pt
raison pour ton choix.



Démêler la barbe à papa

Les sucres sont omniprésents dans les systèmes biologiques. Nous allons maintenant examiner un exemple d'utilisation des hydrates de carbone au niveau moléculaire. Tout d'abord, nous étudierons une enzyme appelée **ALG**. L'**ALG** prend des molécules comme **A** et y ajoute deux unités de mannose, ce qui donne lieu au composé **B**. Dans deux expériences, nous essaierons d'en savoir plus sur ce processus.



- 14.1** Une expérience a été réalisée, dans laquelle 10 $\mu\text{mol/L}$ **A**, 1 nmol/L **ALG** et différentes concentrations de mannose ont été mélangées. Ensuite, le temps nécessaire pour convertir 50% du mannose a été mesuré ($t_{1/2}$). Les chiffres suivants ont été obtenus : 1.0 pt

Conc. de mannose [$\mu\text{mol/L}$]	$t_{1/2}$ [min]
2	17.5
5	7
7	5

Choisis l'ordre de réaction par rapport au mannose de la réaction globale. Ensuite, **choisis** la conclusion appropriée qui peut être tirée des données.

Ordre de réaction

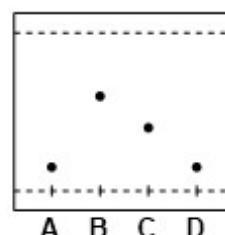
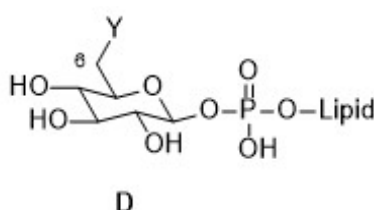
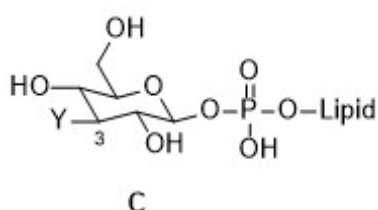
- ☐ 0
☐ 1
☐ 2
☐ Plus élevé, ou pas un nombre pair

Conclusion

- ☐ Aucune conclusion ne peut être tirée de ces données.
☐ un mannose est ajouté après l'autre
☐ les deux unités de mannose sont ajoutées en même temps



Dans une deuxième expérience, les composés **C** ou **D** ont été soumis *séparément* aux conditions qui permettent habituellement de transformer **A** en **B**, en utilisant l'**ALG**. Les composés **C** et **D** ont tous deux été modifiés chimiquement de manière à ce que l'**ALG** les accepte toujours comme substrat, mais ne puisse pas fixer un mannose en position 3 ou 6 respectivement. La CCM montre les composés **A** et **B** comme référence, ainsi que les produits de réaction de **C** ou **D** avec l'**ALG**.



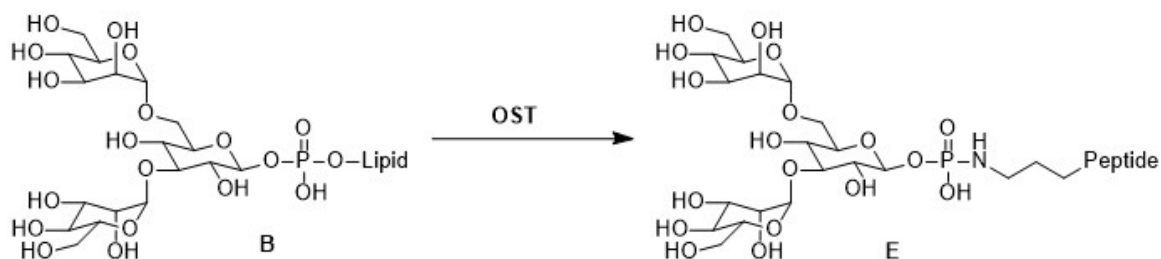
- 14.2** **Choisis** un groupement adapté à **Y** dans les structures ci-dessus. Le but de ce remplacement est d'empêcher la fixation d'un groupe mannose sans modifier les propriétés stériques et électroniques de la molécule au point qu'elle ne soit plus acceptée par l'enzyme. Elle doit également être relativement stable dans le milieu aqueux des cellules. 1.0 pt

☐ -N₃ ☐ -F ☐ -SMe ☐ -I

- 14.3** **Choisis** les conclusions correctes qui peuvent être tirées de l'expérience ci-dessus. 1.0 pt

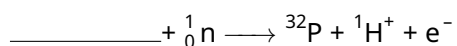
- ☐ L'expérience a échoué - pas de conclusion.
- ☐ Les deux unités de mannose peuvent être ajoutées indépendamment l'une de l'autre.
- ☐ Un mannose doit être ajouté en premier au 3-OH.
- ☐ Un mannose doit être ajouté en premier au niveau du 6-OH

Dans l'étape suivante, l'enzyme **OST** utilise **B** pour marquer un peptide avec la partie carbohydate. Nous avons choisi d'utiliser le marquage radio-isotopique pour étudier l'activité de l'**OST**. À cette fin, nous avons synthétisé du **B** contenant ³²P.



14.4 **Complète** la réaction qui permet d'obtenir ^{32}P .

1.0 pt



14.5 ^{32}P se désintègre par le mode de désintégration β^- avec une demi-vie de 14,3 jours. **Écris** la réaction de désintégration correcte.

1.0 pt

Une solution de **B** radioactif a été préparée, avec une activité de 3,39 GBq/mL. Un échantillon de cette solution a été mis en réaction avec l'**OST** pendant 24 heures et l'**E** obtenu a été éliminé. La solution restante a été mesurée à 2,53 GBq/mL.

14.6 **Calcule** le rendement (en %) de **E** radioactif créé par l'**OST**. Tu peux supposer qu'il n'y a pas eu de perte de temps lors de la manipulation de l'échantillon.

1.5 pt

_____ %